

Der Einfluß der kationischen Umgebung auf die Lichtabsorption des zweiwertigen Nickels in oxidischen Wirtsgittern*

DIRK REINEN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Eingegangen am 23. März 1966

Es werden Absorptionskurven und Werte für die Ligandenfeldstärke Δ hauptsächlich des Ni^{2+} -Ions in verschiedenen oxidischen Wirtsgittern mitgeteilt. Die Größe von Δ variiert in charakteristischer Weise mit der Art des Wirtsgitters und seiner chemischen Zusammensetzung. Hierbei sind neben den Ni^{2+} - O^{2-} -Abständen Polarisierungseinflüsse und die kationische Koordination der O^{2-} -Ionen von maßgebendem Einfluß. Besteht die über gemeinsame O^{2-} -Liganden benachbarte kationische Umgebung des Ni^{2+} -Ions aus hochgeladenen Ionen, so resultieren für Kristallstrukturen, in denen eine Anionenpolarisation begünstigt ist, im allgemeinen stark erniedrigte Δ -Werte (Perowskitgitter). Sind überdies π -Bindungen möglich, so induzieren cuprokonfigurierte Kationen wesentlich kleinere Ni^{2+} - Δ -Werte als Kationen mit unbesetzter nd -Schale (Perowskitgitter). Im Falle von Kristallgittern, in denen aus Symmetriegründen eine Anionenpolarisation nur eine untergeordnete Rolle spielt, findet man eher entgegengesetzte Effekte.

The variation of the ligand-field-parameter Δ mainly of Ni^{2+} -ions in different oxidic lattices with the structure and the chemical constitution of these host-lattices was investigated. Apparently Δ is not only a function of the Ni^{2+} - O^{2-} -distances, but is strongly influenced by polarisation effects and the kind of cationic coordination of the O^{2-} -ions as well. If the "second-sphere-environment" of the Ni^{2+} -ions is represented by highly charged cations generally quite low Δ -values are observed in cases, where anion-polarisation is important. If further π -bonding is possible, much lower Ni^{2+} - Δ -parameters are obtained with Sb^{5+} and Te^{6+} (filled nd -shell) than with cations possessing an empty nd -shell (perovskite lattice). For crystal-structures, in which symmetry does not permit a stronger anion-polarisation, effects opposite to those described are likely to be found.

On a étudié la variation du paramètre Δ du champ des ligandes, principalement pour les ions Ni^{2+} dans différents réseaux d'oxydes, avec la structure et la constitution chimique des réseaux jouant le rôle d'hôtes. Apparemment Δ est non seulement une fonction des distances Ni^{2+} - O^{2-} , mais est aussi fortement influencé par les effets de polarisation et la nature de la coordination cationique des ions O^{2-} . Si la «seconde sphère d'environnement» des ions Ni^{2+} est représentée par des cations de charge élevée, on observe généralement des valeurs de Δ assez faibles dans les cas où la polarisation anionique est importante. Si de plus une liaison π est possible, on obtient des paramètres Δ pour Ni^{2+} beaucoup plus petits avec Sb^{5+} et Te^{6+} (à couche nd complète) qu'avec des cations possédants une couche nd vide (réseau de la perovskite). Pour des structures cristallines où la symétrie ne permet pas une polarisation anionique plus forte, on peut vraisemblablement trouver des effets contraires à ceux décrits.

1. Die Lichtabsorption farbgebender Kationen in Festkörpern

Die Absorptionsbanden oktaedrischer Komplexe von Übergangsmetallionen der ersten Periode im weiteren sichtbaren Gebiet entsprechen $d-d$ -Übergängen

* Aus der Habilitationsschrift D. REINEN, Bonn 1965.

und sind in ihren energetischen Lagen durch die Kristallfeldparameter Δ , B und C festlegbar. Im allgemeineren Rahmen einer MO-Beschreibung ist hierbei die Ligandenfeldstärke Δ durch die energetische Differenz zwischen dem σ -antibindenden e_g - und dem π -antibindenden t_{2g} -Niveau gegeben. Geht man nun von einem isolierten Komplex zu einem ausgedehnten Festkörper über, so treten zusätzliche translatorische Symmetrieelemente auf. Sie kommen z. B. ins Spiel, wenn kooperative Wechselwirkung zwischen den Kationen die Isolierung der einzelnen komplexen Einheiten innerhalb des Kristallgitters aufzuheben beginnen [1, 2]. In

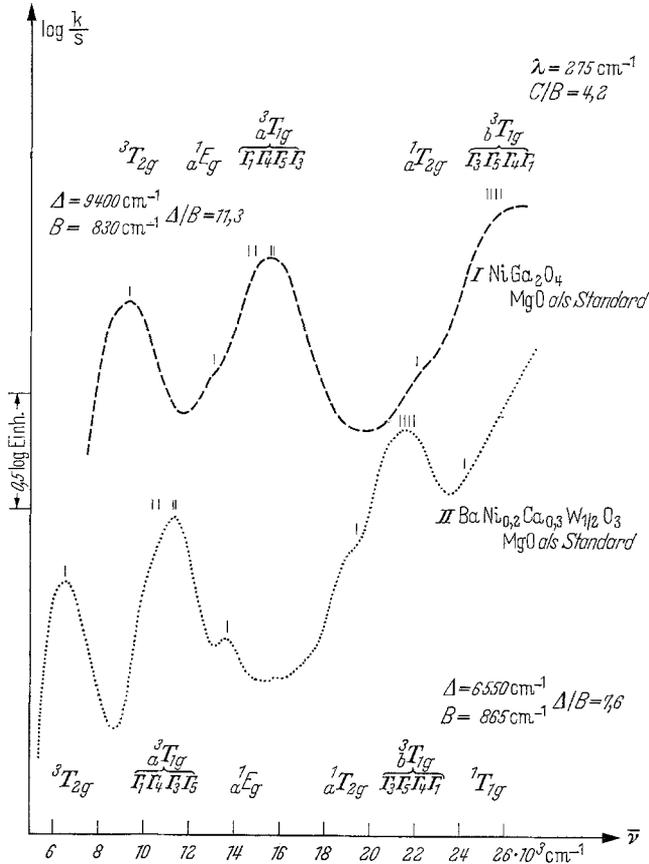


Fig. 1. Die Lichtabsorption des Ni²⁺-Ions in oxidischen Wirtsgittern von Spinell- (I) und Perovskit-Struktur (II)

extremen Fällen schließlich, in denen die Bindungsverhältnisse im Gitter eher durch kollektive als durch lokalisierte Bindungselektronen gekennzeichnet sind, wird eine Ligandenfeldbeschreibung gänzlich versagen.

Es wird nun im folgenden gezeigt, daß auch dann, wenn das beobachtete Spektrum „normal“ ist, d. h. auf isolierte komplexe Einheiten zurückgeht, immerhin ein starker Einfluß der Art und Zusammensetzung des Wirtsgitters auf die Größe der Ligandenfeldstärke besteht. Hierbei sind augenscheinlich bestimmte Symmetrieeigenschaften des Gitters und die kationische Koordination der Liganden von ausschlaggebender Bedeutung. Als optische Sonde wurde das Ni²⁺-Ion

gewählt, dessen Lichtabsorption in Festkörpern — nicht zuletzt seines nicht symmetrieanfälligen ${}^3A_{2g}$ -Grundterms (dagegen Co^{2+} : ${}^4T_{1g}$) wegen — auch quantitativ gut beschreibbar ist. Außerdem zeigt das Ni^{2+} -Ion seiner vollbesetzten t_{2g} -Schale wegen kaum Neigung zu π -Bindungen mit den Sauerstoffliganden. Eine ausführliche Diskussion der Ni^{2+} -Absorption in oktaedrischer Koordination ist an anderer Stelle [1] gegeben. Die in dieser Arbeit angegebenen Bandenlagen sowie Δ - und B-Werte wurden mit $C/B = 4,2$ und $\lambda = 275 \text{ cm}^{-1}$ berechnet [1]. Die Fig. 1 zeigt als Beispiel die Farbkurven einer Spinell- und einer perowskitischen Phase mit stark verschiedenen Δ -Werten, wobei der nahezu Δ -unabhängige 1A_g -Term einmal links, im anderen Falle rechts von der zweiten Hauptbande liegt.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß weniger daran gedacht ist, möglichst „wahre“ Δ - und B-Werte zu errechnen — bei gewissen Mängeln der Theorie schon für die freien Ionen ohnehin eine Überforderung — als eine gut reproduzierbare, wenn auch nur angenäherte Berechnungsgrundlage zu besitzen [2]. Alle Schlußfolgerungen basieren auf Änderungen der Ligandenfeldparameter in Abhängigkeit von chemischen und kristallographischen Variablen.

2. Die Lichtabsorption des Ni^{2+} -Ions in oxidischen Perowskitphasen

Oxidische Perowskite sind von der Formel ABO_3 . Das Gitter ist im Idealfall als eine kubisch-dichteste Packung von negativen O- und positiven A-Ionen im

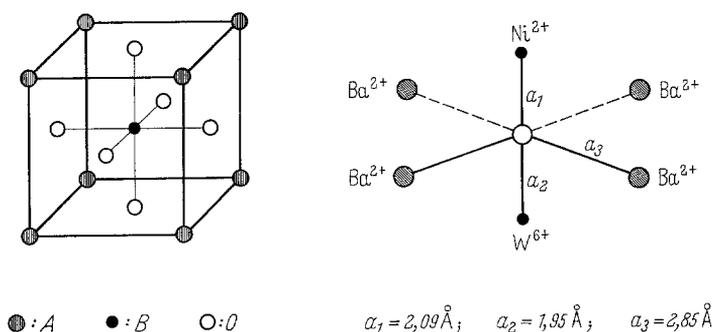


Fig. 2. Die Elementarzelle eines Perowskites ABO_3 und die kationische Umgebung des Sauerstoffs im geordneten Perowskit $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$

Verhältnis 3:1 beschreibbar, wobei sich die B-Kationen in den von den O^{2-} -Ionen gebildeten Oktaederlücken befinden. Die Koordinationsverhältnisse werden durch die Elementarzelle (Fig. 2) veranschaulicht. Die $(3\text{O} + \text{A})$ -Schichten der dichtesten Packung folgen einander im Wechsel mit B-Kationenschichten in der 111-Richtung der kubischen Zelle. Werden die A-Kationen merklich kleiner als die O^{2-} -Ionen oder ist das B-Kation größer als die zur Verfügung stehende Oktaederlücke, so resultieren verschiedenartigste Verzerrungen der kubischen Struktur.

In der Tab. 1 sind eine Reihe von 2,4-Perowskiten aufgeführt, in denen das vierwertige B-Kation zum Teil durch Ni^{2+} , zum Teil durch ein höherwertiges Kation ersetzt wurde*. In allen diesen Verbindungen ist die Verteilung der Ni^{2+} -

* Über genauere kristallographische Daten dieser Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet (Z. anorg. allg. Chem.).

Tabelle 1. *Ligandenfeldparameter und Gitterdimensionen perowskitischer Phasen A(Ni_{1/2}B'_{1/2})O₃ und A(Ni_{1/3}B'_{2/3})O₃ sowie Radien und Elektronenkonfigurationen der B'-Ionen*

Zusammensetzung	Δ (in cm ⁻¹)	B	Kantenlänge der Grundzelle (Fig. 2) in Å
(1) Ba(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	7400	845	4,03 ₃
(2) Ba(Ni _{1/2} U _{1/2})O ₃	7600	—	4,16 ₅
(3) Ba(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	7700	845	4,07 ₂
(4) Ba(Ni _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	7700	845	4,06 ₉
(5) Ba(Ni _{1/3} Nb _{1/2} Sb _{1/6})O ₃	7400	(810)	4,07 ₆
(6) Ba _{1/2} Sr _{1/2} (Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	8300	850	4,03
(7) Ba _{1/2} Sr _{1/2} (Ni _{1/3} Sb _{2/3})O ₃	≈ 6500	—	4,03 ₀
(8) Ba _{1/2} La _{1/2} (Mg _{0,3} Ni _{0,2} Nb _{1/2})O ₃	8200	(850)	4,02 ₂
(9) Ba _{1/2} La _{1/2} (Mg _{0,3} Ni _{0,2} Ti _{1/4} W _{1/4})O ₃	8500	—	3,98 ₆
(10) Ba _{1/4} Sr _{3/4} (Ni _{1/3} Te _{1/2})O ₃	6500	855	3,97 ₄
(11) Sr(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	8500	(860)	3,94
(12) Sr(Ni _{1/2} U _{1/2})O ₃	7700	—	4,07 ₈
(13) Sr(Ni _{1/3} Te _{1/2})O ₃	6600	865	3,95
(14) Sr(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	8600	850	3,98
(15) Sr(Ni _{1/3} Sb _{2/3})O ₃	6900	(860)	3,98
(16) Sr _{3/4} Ca _{1/4} (Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	8300	(850)	3,92 ₃
(17) Sr _{3/4} Ca _{1/4} (Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	8400	860	3,96 ₄
(18) Ca(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	8150	(840)	—
(19) Ba(Ni _{0,05} Ca _{0,45} W _{1/2})O ₃	6300	(850)	4,18
(20) Ba(Ni _{0,05} Ca _{0,45} Te _{1/2})O ₃	4800	850	4,18 ₅

Me ⁿ⁺	Elektronen- konfiguration	Me ⁿ⁺ -O ²⁻ - Abstände in Perowskiten ^a
Nb ⁵⁺	... 4s ² p ⁶	2,01 Å ^b
Sb ⁵⁺ ; Te ⁶⁺	... 4s ² p ⁶ d ¹⁰	2,02; 1,95 Å
Ta ⁵⁺ ; W ⁶⁺	... 5s ² p ⁶	2,01 ^b ; 1,94 ₃ Å
U ⁶⁺	... 6s ² p ⁶	2,08 Å

^a Berechnet aus den Gitterkonstanten (1), (2), (3), (4), (5) und $a = 4,06_1$ Å (BaTe_{1/2}Mg_{1/2}O₃) mit den Abständen Ni²⁺-O²⁻ bzw. Mg²⁺-O²⁻: 2,09 bzw. 2,11 Å (den Gitterkonstanten des NiO bzw. MgO entsprechend).

^b In Übereinstimmung mit den Nb-O- und Ta-O-Abständen in den Perowskiten KNb(Ta)O₃ und der Korundtyp-Phase Co₄Nb₂O₉.

und B'-Kationen auf die Oktaederlücken geordnet, und zwar erfolgt die Ordnung schichtweise in der 111-Richtung der kubischen Zelle. Jedes Ni²⁺-Ion ist über seine sechs O²⁻-Liganden linear mit sechs B'-Kationen verbunden. Im Gegensatz zu den üblichen Ionenradienangaben dürften Sb⁵⁺ und Nb⁵⁺ bzw. Ta⁵⁺ sowie Te⁶⁺ und W⁶⁺ etwa gleich groß sein (Fig. 1). Die Δ -Werte der Bariumperowskite 1 — 4 (Tab. 1) liegen um 7500 cm⁻¹ und spiegeln keine merkliche Abhängigkeit von der

Ladung und Größe der B'-Kationen wider, solange diese Kationen die gleiche Konfiguration der äußersten Elektronenschale besitzen. Die Beispielpaare 11 – 13, 14 – 15, 19 – 20 sowie auch 6 (8,9) – 7 (La^{3+} und Sr^{2+} sind etwa gleich groß) lassen hingegen erkennen, daß die Substitution eines edelgaskonfigurierten Kations durch ein solches mit Cuprokonfiguration die Ligandenfeldstärke des Ni^{2+} -Ions um 20% und mehr herabdrückt. Weiter scheint eine Abhängigkeit der Ligandenfeldstärke von dem Kation in der 12er-Koordination vorzuliegen, indem der Ersatz der Ba^{2+} - durch die kleineren Sr^{2+} -Ionen einen etwa 10%igen Anstieg von Δ bewirkt. Diese zweite Relation wird jedoch durch die Beispielpaare 2 – 12 und 16 – 18 etwas verwischt. Die Substitution des Sr^{2+} durch das noch kleinere Ca^{2+} -

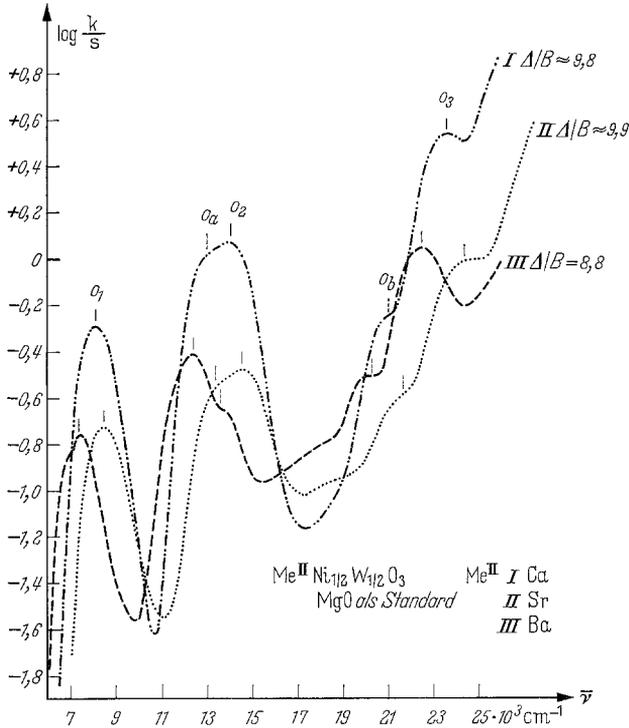


Fig. 3. Die Lichtabsorption des Ni^{2+} -Ions in oxidischen 2,4-Perowskiten

Ion nämlich läßt den Δ -Wert nicht weiter ansteigen, sondern geringfügig absinken und außerdem fällt der niedrige Δ -Wert des $\text{SrNi}_{1/2}\text{U}_{1/2}\text{O}_3$ heraus. Vermutlich ist die durch die Verkleinerung der 12er-Lücke bewirkte allgemeine Schrumpfung auch der Koordinationsoktaeder die Ursache des Anstiegs von Δ . Diese Verkleinerung sollte im allgemeinen fast ausschließlich durch eine Schrumpfung der gegenüber den kleinen hochgeladenen B'-Kationen „weichen“ Ni^{2+} -Ionen bewirkt sein. Sind jedoch insbesondere die starren B'-Kationen im Verhältnis zu den Kationen auf den A-Positionen zu groß (U^{6+} relativ zu Sr^{2+} , W^{6+} relativ zu Ca^{2+}), so ist eine wesentliche Verkleinerung der Oktaeder kaum mehr möglich und das System weicht durch eine Gitterverzerrung aus. Der sehr kleine Abfall von Δ bei der Substitution des Sr^{2+} - durch das Ca^{2+} -Ion könnte durch eine durch die

Verzerrung der Koordinationsoktaeder bedingte unvollständigere Überlappung von Zentralion- und Ligandenorbitalen, also einen Symmetrieeffekt, bedingt sein. Für eine derartige Deutung spricht auch der starke Absorptionsanstieg bei dieser Substitution (Fig. 3). Einige Absorptionsspektren sind in Fig. 3 und 4 wiedergegeben.

Die kationische Koordination der Sauerstoffanionen im Perowskitgitter ist in erster Näherung linear, wenn man von den großen A-Kationen absieht, die

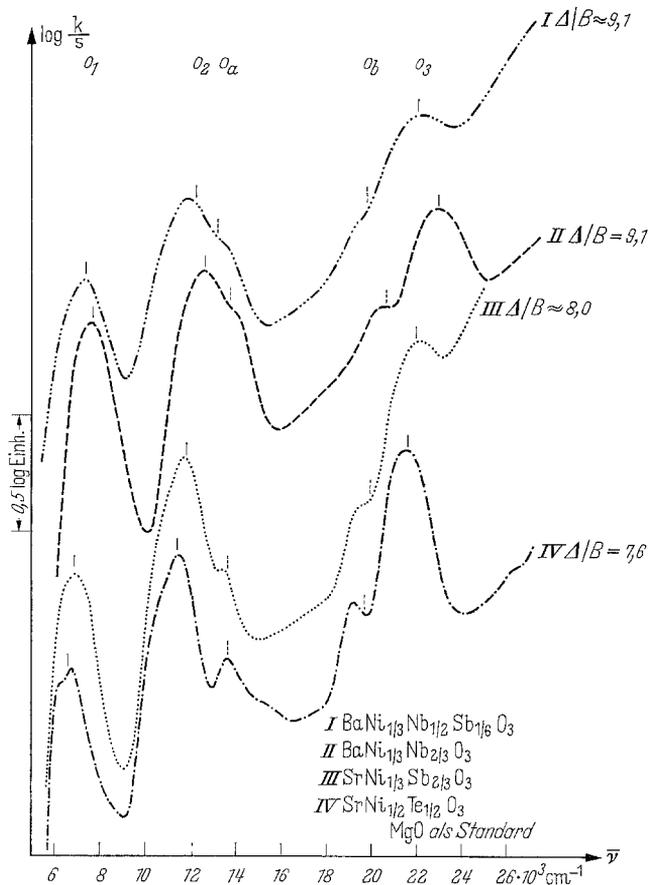


Fig. 4. Die Lichtabsorption des Ni²⁺-Ions in oxidischen 2,4-Perowskiten

sicherlich weitgehendst nicht-kovalent an den Sauerstoff gebunden sind (Fig. 2). In Abänderung des konventionellen MO-Schemas für einen oktaedrischen d^n -Komplex sind die nichtbindenden a_{1g} -, e_g - und t_{1u} -Ligandenelektronen hier durch σ -Bindungen zum B'-Kation beschäftigt, während die Ligandenorbitale der Symmetrie t_{2g} für π -Bindungen zum Ni²⁺- und B'-Ion zur Verfügung stehen. Die hochgeladenen B'-Kationen werden sehr starke Bindungen zum Sauerstoff ausbilden und demgemäß die Ni²⁺-O²⁻-Bindungen schwächen. Die geometrischen Voraussetzungen für eine solche Bindungspolarisation sind durch die Gittersymmetrie (Schichtstruktur und lineare B-O-B-Beziehung) und die Kationenordnung senkrecht zu den Sauerstoffschichten in idealer Weise erfüllt. Diesem Umstand ist auch zuzuschreiben, daß insbesondere die zweiwertigen B-Kationen

in der Größe beträchtlich variieren können (Tab. 1; 1 und 19). Der genaue Mechanismus dieser Polarisation ist jedoch für edelgas- oder cuprokonfigurierte B'-Kationen verschieden. Die Kationen mit gefüllter *nd*-Schale sollten stark σ -polarisierend auf ihre O²⁻-Umgebung wirken, da sie sich wohl durch σ -Bindungen [vor allem über die unbesetzten $(n + 1)s$ - und $(n + 1)p$ -Orbitale], nicht aber durch π -Bindungen über die vollbesetzten *d*(*t_{2g}*)-Niveaus stabilisieren können. Die σ -Bindungen der über gemeinsame O²⁻-Liganden benachbarten Ni²⁺-Ionen werden dadurch stark geschwächt*. Kationen mit leerer *nd*-Schale hingegen können bereits durch π -Bindungen einen beträchtlichen Energiegewinn erzielen, so daß die σ -polarisierende Wirkung schwächer ist als im vorhergehenden Falle und eine dementsprechend größere Ni²⁺-Ligandenfeldstärke resultiert. Die großen Δ -Unterschiede analog zusammengesetzter Nb- und Sb- bzw. W- und Te-haltiger Perowskite (Tab. 1) lassen vermuten, daß π -Bindungen im Perowskitgitter über Erwarten stark sein können.

Wird die Ni²⁺-Position durch ein großes Kation wie z. B. Ca²⁺ aufgeweitet, so resultiert die erwartete starke Schwächung des Ligandenfeldes (Tab. 1; 1 → 19). Für die experimentelle Praxis ist hierbei interessant, daß man durch eine Kombination der stark feldschwächenden Wirkung der cuprokonfigurierten Kationen Te⁶⁺ und Sb⁵⁺ mit einer Weitung der Ni²⁺-Position zu Δ - und Δ/B -Werten kommt, die schon fast im Bereich derjenigen des tetraedrisch koordinierten Co²⁺-Ions liegen. Während der Farbübergang von grün (Ni_{0,1}Mg_{0,9}O; $\Delta/B = 10,0$) über gelb (SrNi_{1/3}Sb_{2/3}O₃; $\Delta/B \approx 8,0$) nach rot (BaSb_{2/3}Ca_{1/6}Ni_{1/6}O₃; $\Delta/B = 6,6$) fast gänzlich durch die Lage des breiten Minimums zwischen der zweiten und dritten Hauptbande bestimmt ist, verschiebt sich bei einem weiteren Absinken von Δ/B dieses Minimum ins IR und das in den sichtbaren Bereich gewanderte Minimum nach der dritten Hauptbande beginnt weitgehend die Farbe zu bestimmen, beginnend mit violett (BaCa_{0,45}Ni_{0,05}Te_{0,5}O₃; $\Delta/B = 5,6$). Dieses ist das niedrigste Δ/B -Verhältnis, das für oktaedrisches Ni²⁺ experimentell verifiziert werden konnte. Eine noch weitere IR-Verschiebung der Banden würde in den blauen Bereich des tetraedrisch koordinierten Co²⁺-Ions führen** (Co_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄; $\Delta = 4350$, B = 780 cm⁻¹). Die angestellte Betrachtung zeigt schließlich, daß die spektrochemische Serie, die die Liganden nach der Stärke des von ihnen ausgeübten Ligandenfeldes ordnet, nur einer groben Orientierung dienen kann, denn die Δ -Werte allein der oxidischen Perowskitverbindungen in Tab. 1 schwanken bereits zwischen 8600 und 4800 cm⁻¹.

Die Tab. 2 macht Angaben über einige Perowskite ohne Überstruktur, die *o*-rhombisch (1 bis 3) und monoklin (5) verzerrt sind*** (Fig. 5). Die Unterschiede

* In einem rein ionischen Modell bleibend hat A. NEUHAUS [3] Rotverschiebungen der Lichtabsorption verschiedener Cr³⁺-haltiger Minerale durch „kontrapolisierende“ Einflüsse kleiner hochgeladener Kationen wie Si⁴⁺ auf die farbgebenden Cr³⁺-Ionen zu deuten versucht. Weiter hat FERGUSON [4] bereits darauf hingewiesen, daß die Gegenwart hochgeladener bzw. sehr niedriggeladener Kationen in der unmittelbaren Nachbarschaft der farbgebenden Kationen [CoWO₄, K(Na_{1/2}Cr_{1/2})F₃] den Δ -Wert beträchtlich erniedrigen bzw. erhöhen kann (Tab. 4;7).

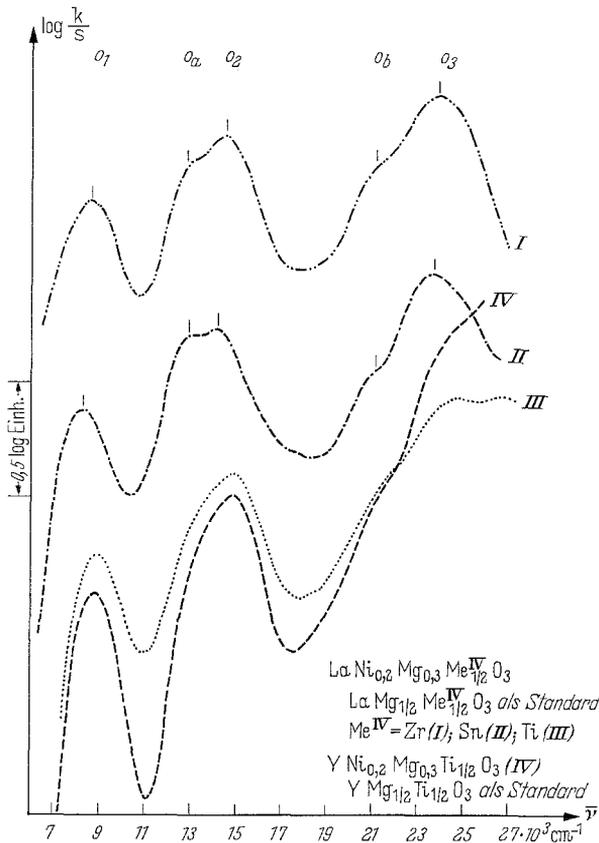
** Die Lage der Terme maximaler Multiplizität ist für tetraedrisches Co²⁺ und oktaedrisches Ni²⁺ nach identischen Gleichungen berechenbar, wobei der B-Wert für Co²⁺ jedoch um etwa 10% niedriger liegt.

*** Während es nicht gelang, LaGe_{0,5}Mg_{0,5}O₃ darzustellen, existiert eine perowskitische Phase YGe_{0,5}Mg_{0,5}O₃, die rhomboedrisch verzerrt und sehr wahrscheinlich in den Oktaederlücken geordnet ist (Tab. 2; 4). Ein Einbau von Ni²⁺-Ionen war nicht möglich.

Tabelle 2. Ligandenfeldparameter und Gitterdimensionen von Perowskiten AIII(Me_{1/2}^{II}B_{1/2}^{VI})O₃

Zusammensetzung	Δ (in cm ⁻¹)	B	Kantenlängen der Grundzelle (Fig. 2) in Å
(1) La(Ni _{0,2} Mg _{0,3} Ti _{0,5})O ₃	8950	—	3,93 ₃
(2) La(Ni _{0,2} Mg _{0,3} Sn _{0,5})O ₃	8300	830	4,02
(3) La(Ni _{0,2} Mg _{0,3} Zr _{0,5})O ₃	8550	815	4,05
(4) Y(Mg _{0,5} Ge _{0,5})O ₃	—	—	3,88
(5) Y(Ni _{0,2} Mg _{0,3} Ti _{0,5})O ₃	8800	—	3,83

in den Δ -Werten sind gering, doch induziert das cuprokonfigurierte Sn⁴⁺-Ion wiederum die kleinste Ligandenfeldstärke, während Δ sich für Ti⁴⁺ und Zr⁴⁺ den Lückengrößen entsprechend ändert. Eine völlig statistische Verteilung der zwei- und vierwertigen Kationen über die Oktaederpositionen sollte mit einer Tendenz der verschieden geladenen Kationen, einander im Bindungsverhalten anzunähern (vgl. unten), einhergehen und damit im Gegensatz zu den geordneten Perowskitphasen einen Δ -Anstieg für cuprokonfigurierte Kationen verursachen. Der — wenn auch schwache — gegenteilige Befund läßt vermuten, daß in den Verbindungen (Tab. 2) immerhin eine Nahordnung existiert. Für das Co²⁺-Ion findet man gänzlich analoge Effekte (Fig. 6).

Fig. 5. Die Lichtabsorption des Ni²⁺-Ions in oxidischen 3,3-Perowskiten

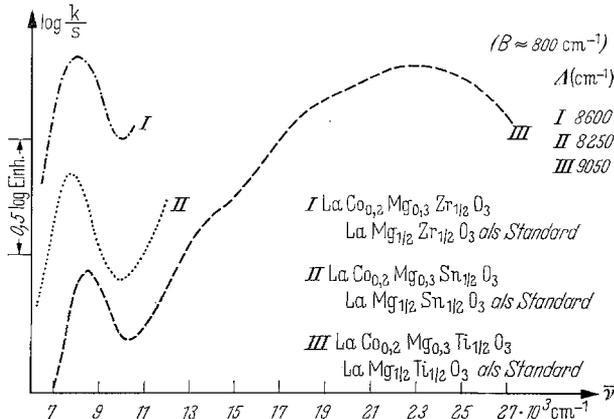


Fig. 6. Die Lichtabsorption des Co^{2+} -Ions in oxidischen 3,3-Perowskiten

Nach allem läßt sich feststellen, daß im Perowskitgitter außerordentlich günstige Verhältnisse sowohl für π -Bindungen in den Oktaederlücken als auch für eine Anionenpolarisation durch hochgeladene Kationen vorliegen.

3. Die Lichtabsorption des Ni^{2+} -Ions in anderen oxidischen Wirtsgittern

Im Rutilgitter können π -Bindungen über Metall t_{2g} -Orbitale ebenfalls von Bedeutung sein. Die O^{2-} -Liganden sind koplanar von drei Metallionen umgeben, so daß für π -Bindungen lediglich ein auf dieser Ebene senkrecht stehendes p -Elektronenpaar zur Verfügung steht (Fig. 7). Eine Analyse der sterischen Verhältnisse zeigt, daß π -Bindungen nicht in der xy -, jedoch in den xz - und yz -Ebenen möglich sind. Hierbei ist die Überlappung in den x - und y -Richtungen jeweils stärker als diejenige in der z -Richtung, so daß die Gegenwart von $d\pi$ -Bindungen sich in einem Absinken des c/a -Wertes bemerkbar machen sollte. Tatsächlich findet man in Nb^{5+} -, Ta^{5+} - und W^{6+} -haltigen Rutil- und Trirutilphasen fast durchweg kleinere c/a -Werte als in den entsprechend zusammengesetzten Sb^{5+} - und Te^{6+} -Verbindungen (Tab. 3).

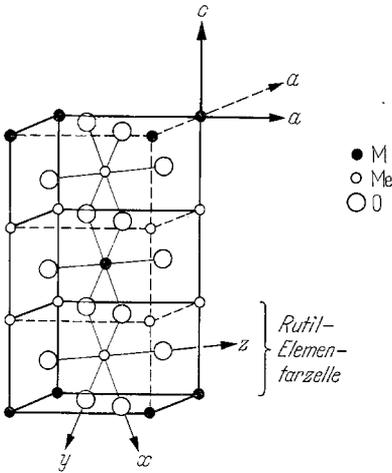


Fig. 7. Die Trirutilstruktur MMe_2O_6

Die für das Rutil- und Trirutilgitter spezifische Besetzung von Oktaederlücken in der beträchtlich verzerrt hexagonal-dichtesten O^{2-} -Packung ist für eine Anionenpolarisation offenbar weniger geeignet. So erfolgt in der Trirutilstruktur MMe_2O_6 die Ordnung der Kationen auf diesen Oktaederplätzen nicht senkrecht zu den O^{2-} -Schichten, sondern entlang der tetragonalen c -Achse (Fig. 7), und weiter ist diese Struktur nur beständig, wenn die M- und Me-Kationen im Radius nur wenig differieren. Wird das M-Kation zu groß, wird das Columbitgitter stabil, das ebenfalls auf einer hexagonal-dichtesten O^{2-} -Packung, doch mit einer gegenüber dem

Tabelle 3. *c/a*-Werte Nb⁵⁺-, Ta⁵⁺-, Sb⁵⁺-, W⁶⁺- und Te⁶⁺-haltiger Verbindungen mit Rutil- und Trirutilstruktur sowie mögliche Strukturtypen von Verbindungen M^{II}M^VO₆

Rutilphasen	<i>c/a</i>	Trirutilphasen	<i>c/a</i>
CrNbO ₄	0,647	MgNb ₂ O ₆ ^a	0,646
CrTaO ₄	0,648	MgTa ₂ O ₆	0,65
CrSbO ₄	0,664	MgSb ₂ O ₆	0,66 ₅
RhNbO ₄	0,642	NiNb ₂ O ₆ ^a	0,644
RhTaO ₄	0,645	NiTa ₂ O ₆	0,645
RhSbO ₄	0,67 ₅	NiSb ₂ O ₆	0,66
FeNbO ₄	0,65	Cr ₂ WO ₆	0,645
FeTaO ₄	0,652	Cr ₂ TeO ₆	0,66
FeSbO ₄	0,652		
AlTaO ₄	0,648		
AlSbO ₄	0,66	^a Rutil	

	Me ⁵⁺	M ²⁺
Trirutil	Sb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ Sb ⁵⁺	Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ Zn ²⁺
Rutil	Nb ⁵⁺	Ni ²⁺ ^a , Mg ²⁺ ^a
Columbit	Nb ⁵⁺ Ta ⁵⁺ Sb ⁵⁺	Ni ²⁺ ^b , Mg ²⁺ ^b Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ Zn ²⁺ , Mn ²⁺ Mn ²⁺

^a Hoch-, ^b Tieftemperaturmodifikation.

Rutilgitter veränderten Besetzung der Oktaederlücken, basiert (Tab. 3). Die Ordnung der M- und Me-Kationen erfolgt hier im Gegensatz zum Trirutil senkrecht zu den O²⁻-Schichten, eine Anionenpolarisation zumindest in dieser Vorzugsrichtung begünstigend und die größere Toleranz in den Radienunterschieden der M- und Me-Kationen erklärend. Während im Trirutilgitter die O²⁻-Ionen jeweils von einem M- und zwei Me-Ionen umgeben sind, ist die planare Umgebung der O²⁻-Ionen in der Columbitstruktur zu je einem Drittel durch 3 Me-, 2 Me- und 1 M- sowie 1 Me- und 2 M-Ionen gegeben. Im Columbitgitter sind nach allem, ebenso wie in der sehr ähnlichen MgWO₄-Struktur, Polarisationsinflüsse ausgeprägter als in der Rutilstruktur und überdies wie bei den Rutil- und Trirutiltypverbindungen π -Bindungen möglich.

Mit diesen Vorstellungen übereinstimmend wird beim Übergang von der Rutil- oder Trirutil- zur Columbit- oder MgWO₄-Struktur (Tab. 4; 3, 4, 5 nach 2 oder 7) ein Δ -Abfall gemessen, und weiter wächst Δ bei der Substitution des Ta⁵⁺ durch Sb⁵⁺ in der Trirutilphase NiTa₂O₆ (Tab. 4; 5, 6). In Gittern, in denen aus Symmetriegründen eine wesentliche Anionenpolarisation nicht möglich ist, besteht demnach eine Tendenz der verschieden geladenen Kationen, ihr Bindungsverhalten einander anzunähern, so daß die gemessenen Effekte den für die Perowskitverbindungen (Tab. 1, 2) beobachteten entgegengesetzt sind.

Tabelle 4. *Ligandenfeldparameter oxidischer Verbindungen verschiedener Strukturtypen*

Verbindung		Δ	B	Gittertyp	Lit.
		(in cm^{-1})			
(1)	$\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{O}$	8650	865	NaCl	[1]
	$\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{O}$	9000	810	NaCl	[2]
(2)	$\text{NiNb}_2\text{O}_6^b$	7200	870	Columbit	
(3)	$\text{NiNb}_2\text{O}_6^a$	8200	—	Rutil	
(4)	NiNbTaO_6	7900	(850)	Trirutil	
(5)	NiTa_2O_6	7800	860	Trirutil	
(6)	NiSb_2O_6	8900	—	Trirutil	[6]
(7)	Ni^{2+} dot. MgWO_4	7100	—	MgWO_4	[4]
	CoWO_4	6900	760	MgWO_4	[4]
(8)	$\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$	7300	840	Ilmenit	[8]
	$\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{TiO}_3$	7050	750	Ilmenit	[7]
(9)	$\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{TiO}_3$	6000	830	Ilmenit	[8]
	$\text{Co}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{TiO}_3$	5650	775	Ilmenit	[7]
(10)	$\text{Mg}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{Sn})\text{O}_4^c$	8600	870	Inv. Spinell	
(11)	$\text{Zn}(\text{NiSn})\text{O}_4^c$	8600	850	Inv. Spinell	
(12)	$\text{Zn}(\text{NiTi})\text{O}_4^c$	8850	(790)	Inv. Spinell	
(13)	$\text{Zn}(\text{Ni}_{3/4}\text{Zn}_{1/4}\text{Ge})\text{O}_4^c$	9450	—	Inv. Spinell	
(14)	$\text{Ge}(\text{Ni}_2)\text{O}_4$	8900	860	Norm. Spinell	
(15)	$\text{Ga}(\text{NiGa})\text{O}_4^c$	9400	830	Inv. Spinell	
(16)	$\text{Zn}_{0,85}\text{Li}_{0,15}(\text{Li}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{Nb})\text{O}_4$	8200	850	(auf den Oktaederplätzen geordnete)	
(17)	$\text{Li}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}(\text{Li}_{0,35}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,15}\text{Sb})\text{O}_4$	8700	(880)	Inv. Spinelle	

^a Hoch-, ^b Tieftemperaturmodifikation.

^c Kleinste Ni^{2+} -Mengen befinden sich auf Tetraederplätzen.

In den Ilmenitphasen (Tab. 4; 8) liegen Ti^{4+} - und $\text{Mg}^{2+}(\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+})$ -Schichten im Wechsel zwischen den hexagonal-dichtest gepackten O^{2-} -Schichten. Die Δ -Depression ist demnach eine Folge der in diesem Gitter wirksamen Anionenpolarisation. π -Bindungen sind wegen der Koordinationszahl von 4 der O^{2-} -Ionen hinsichtlich ihrer Kationenumgebung wenig begünstigt. Die Δ -erniedrigende Wirkung der Ti^{4+} -Ionen kann wie bei den Perowskitphasen (Tab. 1; 4, 19) wiederum durch eine Aufweitung der Ni^{2+} -Position verstärkt werden (Tab. 4; 8 nach 9).

In den oxidischen Verbindungen vom Spinelltyp spielt die Anionenpolarisation wiederum eine untergeordnete Rolle. π -Bindungen sollten überdies normalerweise kaum von Bedeutung sein, da die Anionen ähnlich wie im Ilmenitgitter verzerrt tetraedrisch von Kationen umgeben sind. Dementsprechend werden auch sehr hohe Δ -Werte gefunden (Tab. 4; 10 bis 15). Sie liegen in der Nähe desjenigen vom NiSbO - (Tab. 4; 6), wo ebenfalls weder Polarisations- noch π -Bindungseffekte von merklichem Einfluß waren. Sind jedoch sehr niedrig geladene Ionen, wie z. B.

Li⁺, im Gitter vorhanden, so sind unter bestimmten geometrischen Voraussetzungen π -Bindungen möglich, da Li⁺ als kovalenter Bindungspartner weitgehend ausfallen dürfte. Die partielle Substitution von Zn²⁺ durch Ni²⁺ in den von BLASSE beschriebenen inversen Spinellen Zn[LiNb]O₄ und Li_{1-x}Zn_x[Li_xZn_{1-x}Sb]O₄ ($x \approx 0,35$) [5] führt für den Sb-Spinell zu einem Δ , das im Rahmen der für die Spinelle (10 bis 15) gefundenen Parameter liegt, während der Δ -Wert der Nb-Verbindung demgegenüber deutlich abgesunken ist (Tab. 4, 16 u. 17). Wieder sind die beobachteten Effekte den für die Perowskite (Tab. 1) gefundenen genau entgegengesetzt.

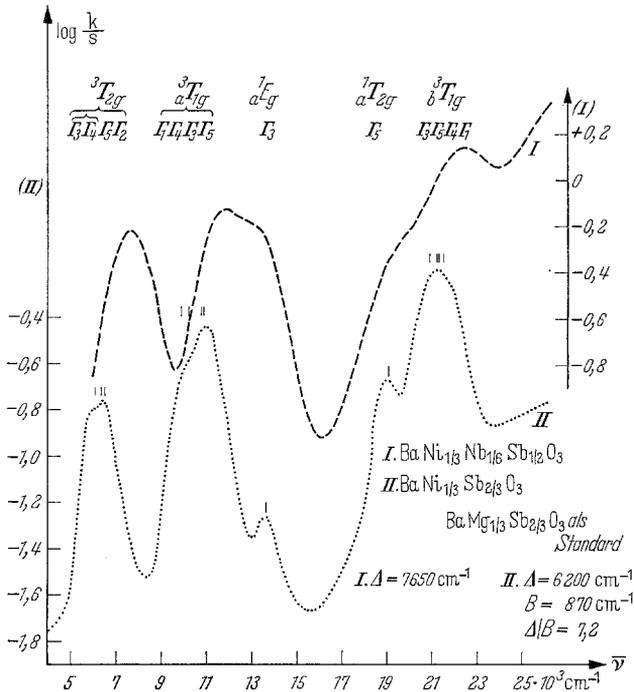


Fig. 8. Die Lichtabsorption des Ni²⁺-Ions in Sb⁵⁺- und Nb⁵⁺-haltigen oxidischen Wirtsgittern mit der hexagonalen BaTiO₃-Struktur

Bisher war nur von einer Schwächung des Ligandenfeldes am Orte des farbigen Kations durch hochgeladene Kationen die Rede. Beim Übergang vom ungeordneten Li_{0,05}Cr_{0,95}Mg_{0,9}O (NaCl-Gitter) zum LiCrO₂ (rhomboedr. verzerrte NaCl-Struktur, Kationenordnung senkrecht zu den kubisch-dichtest gepackten O²⁻-Schichten) jedoch nimmt Δ durch die feldverstärkende Wirkung der niedrig geladenen Li⁺-Ionen von 16200 auf 17300 cm⁻¹ zu [9]. Den gleichen Effekt findet man bei dem Vergleich des CrF₃ (verzerrte ReO₃-Struktur* $\Delta = 14600$ cm⁻¹) mit dem geordneten Perowskit K(Na_{1/2}Cr_{1/2})F₃ ($\Delta = 16100$ cm⁻¹) [4].

Daß, wie bisher angenommen wurde, Kationen mit nicht besetzter *d*-Schale im Gegensatz zu solchen mit Cuprokonfiguration stark zu π -Bindungen neigen, wird auch in den folgenden kristallographischen Befunden deutlich. Während die Ba-Verbindungen (Tab. 1; 1 bis 4) vom Perowskittyp sind, besitzen die Sb⁵⁺- und

* Das ReO₃- entsteht aus dem Perowskitgitter durch die Eliminierung der A-Kationen.

Te⁶⁺-Analoga die hexagonale BaTiO₃-Struktur* (Fig. 8, 9), obwohl alle Phasen gleichermaßen an der Grenze des Stabilitätsbereiches für die Perowskitstruktur liegen. In diesem hexagonalen Gittertyp ist die Folge der (3 O + A)-Schichten nicht mehr wie im Perowskitgitter, sondern liegt mit ABCACB zwischen der einer kubisch- und einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Hierbei verlieren zwei Drittel der B-Kationen ihre für π -Bindungen so sehr günstige perowskitartige Umgebung. Nur noch zwei Drittel der O²⁻-Ionen besitzen zwei B-Nachbarn in linearer Koordination, dem restlichen Drittel sind die beiden B-Kationen etwa im rechten Winkel zueinander koordiniert. Die Absorption des BaNi_{1/3}-Sb_{2/3}-O₃ (Fig. 8; II) entspricht mit ihrem niedrigen Δ -Wert von 6200 cm⁻¹ dem für eine Perowskitphase dieser Zusammensetzung erwarteten Bild (Tab. 1; 3:7700 - 20% = 6150 cm⁻¹),

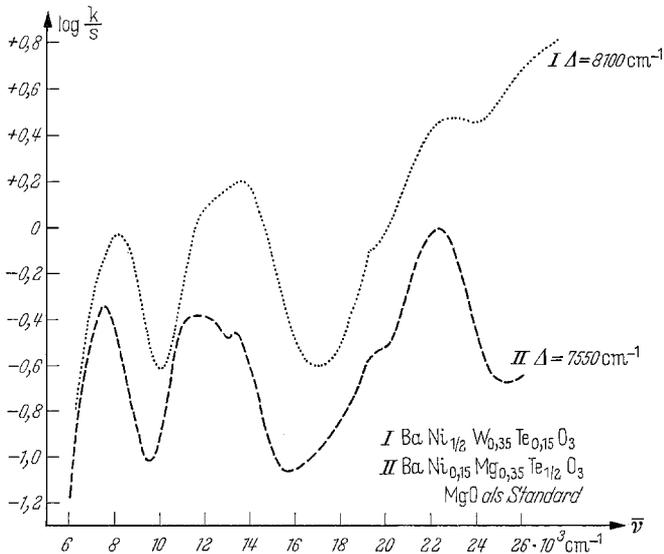


Fig. 9. Die Lichtabsorption des Ni²⁺-Ions in Te⁶⁺- und W⁶⁺-haltigen oxidischen Wirtsgittern mit der hexagonalen BaTiO₃-Struktur

so daß eine Beschreibung mit Ni²⁺ auf den perowskitartigen Gitterplätzen nahe liegt. Die partielle Substitution des Sb⁵⁺ durch Nb⁵⁺ läßt die Absorptionsintensität stark ansteigen und verschiebt die Banden nach U.V. (Fig. 8; I). Anscheinend haben die Nb⁵⁺-Ionen einen Teil des Ni²⁺ aus den perowskitischen Plätzen verdrängt, wiederum der Tendenz des Nb⁵⁺ zur maximalen Ausnutzung seiner π -Bindungsmöglichkeiten entsprechend. Da die auf die nicht-perowskitartigen Oktaederpositionen zurückgehende Absorption wegen des fehlenden Symmetriezentrums (die Kationen befinden sich nicht in der Oktaedermitte) gegenüber derjenigen der perowskitischen Plätze dominieren sollte, repräsentiert das mitgeteilte Spektrum im wesentlichen die ersteren Positionen. Ähnliches gilt für die Phasen (Fig. 9), in denen wegen der andersartigen Stöchiometrie Ni²⁺ zwangsläufig beide Arten von Oktaederplätzen besetzen muß. Der Anstieg von Δ (Fig. 8; II nach I) deutet darauf hin, daß die feldschwächende Wirkung hochgeladener Kationen auf die Ni²⁺-Ionen

* Bei den Te-Phasen ist das BaMg_{1/2}Te_{1/2}O₃ noch ein Perowskit, das BaMg_{0.35}Ni_{0.15}Te_{1/2}O₃ vom hexagonalen BaTiO₃-Typ, während die Ni_{1/3}-Verbindung eine neuartige, der hexagonalen vermutlich verwandte Struktur besitzt (Anmerk. S. 3).

bei einer linearen B'-O-Ni-Koordination beträchtlich größer ist als bei einer starken Winkelung. Schließlich läßt sich aus der gegenüber den Perowskitverbindungen geringeren Differenz der durch W⁶⁺ und Te⁶⁺ induzierten Δ -Werte (Fig. 9) eine geschwächte π -Bindungsaktivität ablesen — in Übereinstimmung mit den oben angestellten Überlegungen.

4. Diskussion und Zusammenfassung

Die Größe der Ligandenfeldstärke des Ni²⁺-Ions in oktaedrischer Sauerstoffkoordination zeigt in Abhängigkeit von der Art und der chemischen Zusammensetzung des Wirtsgitters eine erstaunliche Variationsbreite (Tab. 1, 2, 4). Eine Klassifikation gelang nach folgenden Gesichtspunkten: Enthält die über gemeinsame O²⁻-Liganden benachbarte kationische Umgebung hochgeladene Kationen, so kann das Ligandenfeld des farbgebenden Kations in verschiedener Weise beeinflusst werden:

1. Ist die für den Gittertyp charakteristische Verteilung der Kationen auf die zur Verfügung stehenden Koordinationslücken im Sauerstoffteilgitter für eine Polarisierung der Anionen in Richtung auf die hochgeladenen Kationen günstig, so wird im allgemeinen das Ni²⁺-Ligandenfeld geschwächt. Eine solche Bindungspolarisation war in den untersuchten hexagonalen und kubischen Schichtengittern mit einer Kationenordnung senkrecht zu den Anionenschichten (Tab. 4; 2, 7, 8) möglich. Im Perowskitgitter mit linearen Ni-O-B'-Gruppierungen in allen drei Raumrichtungen der Elementarzelle (Fig. 2) waren diese Polarisierungseinflüsse besonders ausgeprägt, wie die niedrigen Δ -Werte beweisen (Tab. 1; 10, 13). Sind überdies π -Bindungen von Einfluß, so führt die Substitution von Kationen mit Cuprokonfiguration wie Sn⁴⁺, Sb⁵⁺ und Te⁶⁺ durch solche mit unbesetztem d -Niveau wie Zr⁴⁺, Nb⁵⁺ und W⁶⁺ zu einem Anstieg des Δ -Werts (Tab. 1, 2).

2. Sind die Voraussetzungen für eine Bindungspolarisation weniger günstig, besteht also eine Tendenz der O²⁻-Liganden zu einer möglichst kugelsymmetrischen Ladungsverteilung, so resultieren eher gegenteilige Effekte. Die hochgeladenen Kationen wirken weniger feldschwächend auf die farbgebenden Kationen, sondern die beiden Kationenarten nähern sich in ihrem Bindungsverhalten etwas an. Sind π -Bindungsmöglichkeiten gegeben, so verursachen cuprokonfigurierte Kationen nunmehr höhere Δ -Werte als Kationen wie Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ und U⁶⁺.

Die Ligandenfeldstärke ist also in starkem Maße von der Struktur des Wirtsgitters und von der Symmetrie, der Zahl und der chemischen Art der kationischen Nachbarn der Liganden abhängig. Außerhalb dieser Einflüsse kann vor allem der Abstand ρ zwischen dem farbgebenden Kation und seinen Liganden Δ entscheidend beeinflussen. Eine direkte Beziehung zwischen Δ und der Lückengröße wird immer dann gefunden, wenn speziell die kristallographische Position des Farbkations in ihren Dimensionen verändert wird (Tab. 1; 1 nach 19 und Tab. 4; 8 nach 9). Die perowskitischen Beispiele der Tab. 1 und die darüber hinaus diskutierten Ni²⁺-haltigen oxidischen Wirtsgitter (Tab. 4) lassen jedoch erkennen, daß eine Proportionalität zwischen Δ und ρ durchaus nicht die Regel ist.

Der Parameter B schwankt nur wenig um einen Mittelwert von 840 cm⁻¹, der etwa 20% unter dem für das freie Ni²⁺-Ion beobachteten Wert von 1040 cm⁻¹ liegt. Seine Empfindlichkeit gegenüber Änderungen des Bindungszustandes ist bei den

zweiwertigen Übergangsmetallionen der ersten Periode zu gering, um Schlußfolgerungen zuzulassen. Bei den dreiwertigen Kationen (Cr^{3+} z. B.) ist die Schwankung schon sehr viel erheblicher.

Experimentelle Angaben

Eingestellte Metallnitratlösungen wurden der gewünschten Stöchiometrie entsprechend vermischt, zur Trockne eingedampft und die festen Nitrats zersetzt. Standen keine Nitrats zur Verfügung, wurden die niedrig geglühten Oxide (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 , WO_3 , TeO_2 , GeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2) der gemeinsamen Nitratlösung in einem späten Stadium des Eindampfens zugesetzt. Das feinverteilte Oxidgemisch wurde zu Pillen gepreßt und bei der gewünschten Temperatur zur Reaktion gebracht. Die Preßlinge wurden gemörsert, erneut gepreßt und ein zweites Mal gesintert. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis die Substanz polarisationsmikroskopisch einheitlich erschien. Die Sb- und Te-haltigen Perowskite (Tab. 1) wurden zunächst im O_2 -Strom im Verlauf von etwa 60 h von 400° auf 1000° C gebracht, bevor sie Temperaturen zwischen 1200 und 1400° C ausgesetzt wurden. Das $\text{Y}(\text{Ge}_{1/2}\text{Mg})_{1/2}\text{O}_3$ wurde bei 1100° C dargestellt. Die restlichen Perowskitphasen wurden im Temperaturbereich zwischen 1300° und 1500° C gesintert. Alle Reaktionen mit Ausnahme derjenigen der Substanzen (Fig. 5, 6), die eine Hochvakuumbehandlung verlangten*, wurden im N_2 -Strom oder an der Luft durchgeführt. Die Gesamtsinterzeiten lagen bei 50 bis 100 h. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte nach DEBYE-SCHERRER. Die Farbpulver wurden optisch in Remission gemessen und die Meßdaten nach SCHUSTER-KUBELKA-MUNK in Absorptionswerte umgerechnet. Die erhaltenen Spektren sind in der Struktur und in den Bandenlagen mit den „wahren“ Absorptionskurven identisch; absolute Intensitätsangaben sind allerdings nicht möglich, doch sind grobere Intensitätsvergleiche von Spektren ähnlich zusammengesetzter Verbindungen durchaus sinnvoll, wenn auf eine etwa gleiche mittlere Korngröße der Pulver geachtet wird. Zur Messung diente ein Zeiss-Spektralphotometer PM QII mit Remissionsansatz, wobei zwischen 3500 und 15000 cm^{-1} eine PbS-Zelle, zwischen 15000 und 26000 cm^{-1} ein Photomultiplier die diffus reflektierte Strahlung registrierte. Der Lichteinfall erfolgte unter 45° zur Pulveroberfläche. Als Weißstandard dienten die jeweiligen farblosen Wirtsgitter oder MgO .

Frl. U. STEINBACH habe ich für ihre experimentelle Mitarbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachbeihilfen zu danken.

* Diese Behandlung diente zum Abbau von perowskitischen Verbindungen LaNiO_3 und insbesondere LaCoO_3 , die zur Mischkristallbildung mit den Perowskiten der gewünschten Zusammensetzung befähigt sind. Während die Ni-haltigen Substanzen praktisch Ni^{3+} -frei erhalten werden konnten, enthielten die Co-haltigen Substanzen selbst nach der thermischen Behandlung bei 1200° mit nachfolgender Abkühlung im Vakuum von 10^{-4} bis 10^{-3} Torr noch immer etwa 5% des eingebauten Kobalts in Form von Co^{3+} -Ionen. Dementsprechend sind die Ni^{2+} -Spektren (Fig. 5) sauber, während die Co^{2+} -Absorption außerhalb der ersten Hauptbande in dem starken für Co^{3+} charakteristischen U.V. Anstieg untergeht (Fig. 6).

Literatur

- [1] REINEN, D.: Ber. Bunsenges. phys. Chem. **69**, 82 (1965).
- [2] — Monatsh. Chem. **96**, 731 (1965).
- [3] NEUHAUS, A.: Z. Kristallogr. **113**, 195 (1960).
- [4] FERGUSON, J., K. KNOX, and D. L. WOOD: J. chem. Phys. **35**, 2236 (1961); **37**, 193 (1962).
- [5] BLASSE, G.: Proefschrift, Leyden 1964.
- [6] KASPER, H.: Dissertation, Bonn 1965.
- [7] SCHMITZ-DUMONT, O., u. D. GRIMM: Monatsh. Chem. **96**, 922 (1965).
- [8] —, u. H. KASPER: Monatsh. Chem. **95**, 1433 (1964).
- [9] HAAS, H.: Diplomarbeit, Bonn 1965.

Priv.-Doz. Dr. D. REINEN
Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität
5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168